

**OXIDE SUPERCONDUCTOR AND PRODUCTION THEREOF****Publication number:** JP1037424 (A)**Publication date:** 1989-02-08**Inventor(s):** AOKI SHINYA; KONO TSUKASA; IKENO YOSHIMITSU; SADAKATA NOBUYUKI;  
SUGIMOTO MASARU; NAKAGAWA MIKIO**Applicant(s):** FUJIKURA LTD**Classification:****- international:** *H01L39/12; C01G1/00; C01G3/00; C04B35/00; C04B35/45; H01B12/00;  
H01B13/00; H01L39/12; C01G1/00; C01G3/00; C04B35/00; C04B35/01;  
H01B12/00; H01B13/00; (IPC1-7): C01G3/00; C04B35/00; H01B12/00; H01B13/00;  
H01L39/12***- European:****Application number:** JP19870194247 19870803**Priority number(s):** JP19870194247 19870803**Abstract of JP 1037424 (A)**

**PURPOSE:**To obtain a stable superconductor having high critical temperature, by heat-treating an oxide superconductor precursor containing a group IIIa element, a group IIa element, a group Ia element of the periodic table and a halogen element, etc., in an atmosphere composed of halogen gas and oxygen.

**CONSTITUTION:**The oxide superconductor precursor used in the present process contains a group IIa element of the periodic table (e.g. Y, Sc, La, Ce, Yb, Er, Dy or Ho) (the element A), a group IIa element (e.g. Sr or Ba) and a group Ia element (e.g. Cs) (the element B), a halogen element (e.g. F or Cl) (the element X), Cu and O. The precursor is heat-treated in a halogen gas atmosphere and then in an oxygen atmosphere to obtain an oxide superconductor expressed by the general formula A-B-Cu-O-X.

~~~~~  
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-37424

| ⑪ Int. Cl. <sup>4</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号    | ⑬ 公開 昭和64年(1989)2月8日  |
|-------------------------|-------|-----------|-----------------------|
| C 01 G 3/00             | Z A A | 7202-4G   |                       |
| C 04 B 35/00            | Z A A | 7412-4G   |                       |
| H 01 B 13/00            | H C U | Z-8222-5E |                       |
| H 01 L 39/12            | Z A A | C-8728-5F |                       |
| // H 01 B 12/00         | Z A A | 7227-5E   | 審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁) |

⑭ 発明の名称 酸化物超電導体およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-194247

⑯ 出 願 昭62(1987)8月3日

|         |           |                 |           |
|---------|-----------|-----------------|-----------|
| ⑰ 発 明 者 | 青 木 伸 哉   | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 河 野 幸     | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 池 野 義 光   | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 定 方 伸 行   | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 杉 本 優     | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 中 川 三 紀 夫 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 藤倉電線株式会社  | 東京都江東区木場1丁目5番1号 |           |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 志賀 正武 | 外2名             |           |

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

酸化物超電導体およびその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1)一般式  $A-B-Cu-O-X$  で示される酸化物超電導体であって、

A元素がY, Sc, La, Ce, Yb, Er, Dy, Ho等の周期律表Ⅱ族元素からなり、

B元素がSr, Ba等の周期律表Ⅱ族元素とCaなどの周期律表Ⅰ族元素からなり、

X元素がFなどのハロゲン元素からなることを特徴とする酸化物超電導体。

(2)前記B元素の一部として選択される周期律表Ⅰ族元素が、B元素として選択された周期律表Ⅱ族元素のイオン半径より大きなイオン半径を有する元素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物超電導体。

(3)一般式  $Y_x-Bay-Cuz-Cuw-F_v-O_v$  における組成比  $x, y, z, w, v$  が、モル分率で、

$x \leq 1, y \leq 3, z \leq 3, w \leq 3, v \leq 3, u \leq 7$  であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物超電導体。

(4)一般式  $A-B-Cu-O-X$  で示され、

AがY, Sc, La, Ce, Yb, Er, Dy, Hoなどの周期律表Ⅱ族元素からなり、

BがSr, Baなどの周期律表Ⅱ族元素とCaなどの周期律表Ⅰ族元素からなり、

XがF, Clなどのハロゲン元素からなる酸化物超電導体の製造方法において、

前記A元素とB元素とX元素とCuとOを含み、熱処理を施すことにより酸化物超電導体となる前駆体を、ハロゲンガス雰囲気中で熱処理した後に酸素雰囲気中で熱処理することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、ハロゲン元素を含む臨界温度の高い酸化物超電導体とその製造方法に関する。

「従来の技術」

最近に至り、常電導状態から超電導状態に移移する臨界温度( $T_c$ )が液体酸素温度以上の高い値を示す酸化物超電導体が種々見出されている。この種の酸化物超電導体は、従来知られている合金系あるいは金属間化合物系の超電導体に比較して極めて高い温度で超電導状態を維持できるものであるために、有望な超電導体としてその物性面と応用面から種々の研究がなされるとともに、最近では更に臨界温度の高い酸化物超電導体の開発も進められている。

このような背景において、現在知られている安定な酸化物超電導体で臨界温度の高いものとして、 $Y-Ba-Cu-O$ 系の酸化物超電導体があり、この系の酸化物超電導体は90 K前後の臨界温度を示すことが知られている。

#### 「発明が解決しようとする問題点」

ところで、更に高い臨界温度を示す酸化物超電導体の開発もなされており、その1例として $Y-Ba-Cu-O$ 系の超電導体の酸素の一部をフッ素などのハロゲン元素で置換してなる $Y-Ba-Cu-O$ -

$Ho$ などの周期律表Ⅲ族元素からなり、B元素が $Sr, Ba$ などの周期律表Ⅱ族元素と $Cs$ などの周期律表Ⅰ族元素からなり、X元素が $F, Cl$ などのハロゲン元素からなる酸化物超電導体の製造方法において、前記A元素とB元素とX元素と $Cs$ と $O$ を含み、熱処理を施すことにより酸化物超電導体となる前駆体を、ハロゲンガス雰囲気中で熱処理した後に酸素雰囲気中で熱処理する方法である。

#### 「作用」

$A-B-Cu-O$ 系の $O$ 原子の一部をハロゲン原子で置換することにより臨界温度を向上させるとともに、置換したハロゲン原子を結晶内部に固定するために、B元素の一部をハロゲン原子と結合力の高い周期律表Ⅰ族元素で置換する。

以下に本発明を $Y-Ba-Cs-Cu-O-X$ 系の超電導体に適用した例について詳細に説明する。

この例の酸化物超電導体は例えば、

一般式 $Y_xBa_yCs_zCu_wO_uX_v$ で示され、組成比 $x, y, z, w, e, u$ が、モル分率で、 $x \leq 1, y \leq 3, z \leq 3, w \leq 3, e \leq 3, u \leq 7$ と

X系の超電導体が知られている。ところがこの種の酸化物超電導体は構造が極めて不安定であって、製造後数日で超電導特性が失われてしまう問題があった。

本発明は前記問題に鑑みてなされたもので、臨界温度が高く、臨時的安定性に優れた高品質の $A-B-Cu-O-X$ 系の超電導体、およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 「問題点を解決するための手段」

本発明は、前記問題点を解決するために、一般式 $A-B-Cu-O-X$ で示される酸化物超電導体であって、A元素が $Y, Sc, La, Ce, Yb, Er, Dy, Ho$ などの周期律表Ⅲ族元素からなり、B元素が $Sr, Ba$ などの周期律表Ⅱ族元素と $Cs$ などの周期律表Ⅰ族元素からなり、Xが $F, Cl$ などのハロゲン元素からなるものである。なお、周期律表Ⅰ族元素としては、周期律表Ⅱ族元素よりイオン半径が大きい元素が選択される。

また、本発明方法は、一般式 $A-B-Cu-O-X$ で示され、A元素が $Y, Sc, La, Ce, Yb, Er, Dy,$

なるものである。

前記 $Y-Ba-Cs-Cu-O-X$ 系の超電導体の結晶構造は、第1図に示すように $O$ 原子の一部を $F$ 原子で置換するとともに、 $P$ 原子近傍の $Ba$ 原子の少なくとも一部を $Cs$ で置換した構造となっている。

第1図に示す結晶構造において、斜線模様を付した○印が $Y$ 原子を示し、白抜き○印が $Ba$ 原子を示し、網線模様を付した○印が $Cs$ 原子を示し、●印が $Cs$ 原子を示し、黒丸印が酸素原子を示し、×模様を付した○印が $F$ 原子を示し、図中 $a$ は結晶軸の $a$ 軸を示し、 $b$ は結晶軸の $b$ 軸を示し、 $c$ は結晶軸の $c$ 軸を示している。

この例の酸化物超電導体の結晶構造では、 $a$ 軸が $b$ 軸より長い斜方晶となっている。そして、第1図に示す結晶構造は、3層ペロブスカイト構造をなし、更に、4つの酸素原子と1つの $F$ 原子が形成するピラミッド1, 2が上下に対向して形成され、それらピラミッド1, 2の間に、2つの酸素原子と2つの $F$ 原子が形成する4角平面3が形

成されるとともに、上下3層の各ペロブスカイト単位胞の中心部にC原子が位置する構造をなしている。更に、P原子の周囲には、単位胞の周回りにB原子とC原子が交互に配置され、上下のB原子の位置と上下のC原子の位置が各々対応している。なお、単位胞中におけるB原子の位置とC原子の位置は第1図に示す位置が好ましいが、交換しても差し支えなく、B原子とC原子の位置が交互であることを問わない。

ここで以下に、前記のような結晶構造とする理由について説明する。

前述のようにY-Ba-Cu-O系のO原子の一部をPで置換することにより酸化物超電導体の臨界温度を向上させることができる。また、P原子近傍のBa原子の少なくとも一部をCs<sup>+</sup>イオンで置換することによりP<sup>-</sup>イオンを結晶内で固定することができる。

この理由は、O<sup>2-</sup>イオンよりP<sup>-</sup>イオンの方がイオン半径が小さい関係から、置換されたP<sup>-</sup>イオンを結晶内部で固定するためには、P<sup>-</sup>イオン

第3表

| 元素イオン    | O <sup>2-</sup> | P <sup>-</sup> | Ba <sup>2+</sup> | Cs <sup>+</sup> |
|----------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|
| イオン半径(Å) | 1.40            | 1.18           | 1.30             | 1.45            |

なお、前記例においてはP原子を固定するための元素としてCsを選択したがCsに代えてRbを用いても良い。このRbは、電気陰性度が0.8と低く、イオン半径も1.48であってP元素の固定用元素として用いることが可能である。

次に前記Y-Ba-Cu-O-X系の酸化物超電導体を粉末法を用いて製造する方法の一例について説明する。

前記酸化物超電導体を製造するには、出発原料としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とBaCO<sub>3</sub>粉末とCsF粉末とCuO粉末を用意する。なお、BaCO<sub>3</sub>粉末の一部をBaP<sub>2</sub>粉末に置き換えても差し支えない。

次に前記出発原料を所定の組成比となるように混合する。各粉末の混合割合は、前記酸化物超電導体を一般式Y<sub>x</sub>-Ba<sub>y</sub>-Cs<sub>z</sub>-Cu<sub>w</sub>-O<sub>u</sub>-X<sub>v</sub>で示した場合に、組成比x:y:z:w:u:vが、モル分率で、x≦1、y≦3、z≦3、w≦3、u≦

の周囲のBa<sup>2+</sup>イオンを、Ba<sup>2+</sup>よりイオン半径が大きく、かつ、電気陰性度の小さいイオン(電気陰性度の高いPと結合しやすいイオン)に置換することが最良である。従って本発明では、このようなイオンとしてCs<sup>+</sup>を選択した。

Csは後記する第1表に示すように電気陰性度がBaより低く、第2表に示すようにCsとPとの結合エネルギーはBaとPの結合エネルギーよりも高く、しかも、Cs<sup>+</sup>のイオン半径は、第3表に示す如くBa<sup>2+</sup>のイオン半径よりも大きい。従ってP原子の周囲のBa原子をCs原子で置換することによりPを結晶内部で固定することができる。

第1表

| 元素    | O   | F   | Ba  | Cs  |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| 電気陰性度 | 3.5 | 4.0 | 0.9 | 0.7 |

(Paulingによる)

第2表

| 結合パターン          | Ba-P   | Cs-P  |
|-----------------|--------|-------|
| 結合エネルギー(kJ/mol) | 581±10 | 733±5 |

3、v≦7の範囲になるように混合する。

前記粉末を混合したならば混合粉末を150℃程度の温度で1~100時間程度加熱する。この加熱処理は、CsFが強吸湿性を示す関係から混合粉末から水分を除去するためである。続いて連続的に昇温して混合粉末を仮焼する。この仮焼処理は、混合粉末をフッ素ガス雰囲気中で500~950℃において1~100時間程度加熱して行う。

仮焼後に粉末を更に粉砕し、この粉末(前駆体)を用いるか、あるいは、プレス加工により成形体(前駆体)とした状態で本焼成を行う。本焼成は、フッ素ガス雰囲気において950~1100℃で1~100時間加熱後、更に酸素雰囲気中において500~700℃で1~100時間加熱する処理であって、本焼成後には焼結体を大気中に急冷する処理とする。

前記本焼成において、フッ素ガス雰囲気において950~1100℃で加熱することによりYとBaとCsとCuとOとPとを反応させて正方晶の

焼結体を生成させ、F原子を結晶内部に固定した後、酸素雰囲気中において500～700℃で加熱することにより、結晶内部に酸素原子を吸収させて焼結体の正方晶が斜方晶に変態することを促進して特性の良好な斜方晶の超電導体を生成させ、結晶内部に酸素を固定する。また、この状態から急冷することによってF原子とO原子を固定した状態の結晶を常温まで持ち来らせることが好ましい。なお、本焼成後の冷却処理は、徐冷でも差し支えない。

以上の製造方法を実施することによって $O^{2-}$ イオンの一部を $F^{-}$ イオンで置換し、 $B^{3+}$ イオンの一部を $C^{4+}$ イオンで置換した結晶構造の酸化物超電導体を製造することができる。

ところで前記例においては $Y-Ba-Cu-O-P$ 系の酸化物超電導体とその製造方法について説明したが、その他の酸化物系の超電導体についても本発明方法を適用することができる。

即ち、一般式 $A-B-Cu-O-X$ で示される酸化物超電導体は、A元素として、Y, Sc, La, Ce,

また、周期律表Ⅱ族元素を含む粉末として、Be, Sr, Mg, Ba, Ra, の各元素の炭酸塩粉末などを用いても良い。更に、酸化銅粉末としては、 $CuO$ 粉末、 $Cu_2O$ 粉末、 $Cu_3O_2$ 粉末、 $Cu_4O_3$ 粉末などを用いても良い。

また、本発明方法の実施には、粉末法以外の以下に説明する方法で超電導体の前駆体を形成し、この前駆体に本発明方法を適用しても良い。

例えば、 $A-B-Cu-O-X$ 系の焼結体のターゲットを使用してスパッタリングにより超電導薄膜の前駆体となる薄膜を形成し、この薄膜に本発明を適用して酸化物超電導薄膜を製造しても良い。また、 $A-B-Cu-O-X$ 系の各元素を含む混合粉末を溶射ガンやプラズマジェットに供給し、基板や芯材の外周に前記元素からなる溶射層(前駆体層)を形成し、この溶射層に本発明方法を適用して本発明構造の酸化物超電導層を生成させることも可能である。更に、前記 $A-B-Cu-O-X$ 系の各成分を含む溶液から急冷して粒状の前駆体を得、この前駆体に本発明方法を適用することもできる。

Yb, Er, Dy, Hoなどの周期律表Ⅲ族元素の1つ以上を選択することができ、B元素として、Sr, Baなどの周期律表Ⅱ族元素と、Ceなどの周期律表Ⅰ族元素を選択することができるとともに、X元素としてF, Clなどのハロゲン元素を選択することができる。従って前述した $Y-Ba-Ce-Cu-O-X$ 系の他に、 $Dy-Ba-Ce-Cu-O-X$ 系、 $Ho-Ba-Ce-Cu-O-X$ 系、 $Er-Ba-Ce-Cu-O-X$ 系などの酸化物超電導体にも本発明を適用できるのは勿論である。

なお、前記種々の系の酸化物超電導体を製造する場合には、出発原料として周期律表Ⅲ族元素を含む粉末と周期律表Ⅰ族元素を含む粉末と周期律表Ⅱ族元素を含む粉末と酸化銅粉末と周期律表Ⅲ族元素を含む粉末を使用することができる。

ここで周期律表Ⅲ族元素を含む粉末として、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの各元素の酸化物粉末、フッ化物粉末、塩化物粉末などを用いても良い。

#### 「発明の効果」

以上説明したように本発明の酸化物超電導体は、 $A-B-Cu-O-X$ で示され、Aが周期律表Ⅲ族元素からなり、Bが周期律表Ⅱ族元素とⅠ族元素からなり、Xがハロゲン元素からなるために、ハロゲン元素の添加効果により臨界温度が高いとともに、Ⅰ族元素の添加によりハロゲン元素を結晶内部で固定しているために、経時的に安定した臨界温度の高い高品質のものである。

また、本発明の方法によれば、A元素とB元素とCeとOとハロゲン元素からなり、B元素として、周期律表Ⅱ族元素と周期律表Ⅰ族元素からなる酸化物超電導体の前駆体をハロゲンガス雰囲気中で熱処理して結晶内部にハロゲン元素を固定し、この後に、酸素雰囲気中で熱処理して酸素を結晶内部に固定するために、ハロゲン元素の添加効果により臨界温度が高いとともに、Ⅰ族元素の添加効果によりハロゲン元素を結晶内部で固定した経時的に安定した臨界温度の高い酸化物超電導体を製造できる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の酸化物超電導体の結晶構造を示す図である。

出願人 藤倉電線株式会社

第1図

